

Publication number: JP63093791 (A)

Publication date: 1988-04-25

Inventor(s): FUKUCHI SHUZO; YAMAGUCHI SHIGERU +

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND +

Classification:

- international: C07F9/09; C08F230/02; C08F290/00; C08F299/02; C08F300/02; C08K5/52; C09D7/12; C09J11/06; C07F9/00; C08F230/00; C08F290/00; C08F299/00; C08F300/00; C08K5/00; C09D7/12; C09J11/02; (IPC 1-7): C07F9/09; C08F230/02; C08F299/02; C08K5/52; C09D7/12; C09J3/00

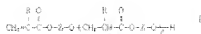
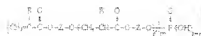
- European:

Application number: JP19860238044 19861008

Priority number(s): JP19860238044 19861008

Abstract of JP 63093791 (A)

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R is H or methyl; Z is 2-20 bivalent organic group; l is 1-100; m is 1-2). **USE:** An agent for improving the adhesion of coating, ink, adhesives, etc. **PREPARATION:** A hydroxyl group-containing (meth)acrylate oligomer (e.g. compound expressed by formula III, etc.) expressed by formula II is esterified with phosphorus pentoxide.



平内舟子盤 200

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-93791

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)4月25日

C 07 F 9/09

C 08 F 299/02

C 08 K 5/52

MRS

CAM

KCB

MNS

PSL

JAZ

C-6917-4H

7445-4J

A-6845-4J

8620-4J

6845-4J

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑰ 発明の名称 リン酸エステルおよびその製法

⑱ 特 願 昭61-238044

⑲ 出 願 昭61(1986)10月8日

⑳ 発 明 者 福 地 修 三 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内

㉑ 発 明 者 山 口 繁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内

㉒ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉓ 代 理 人 山 口 剛 男

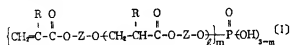
明 細 書

1. 発明の名称

リン酸エステルおよびその製法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式〔I〕

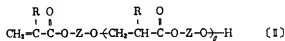


(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2〜20の二価の有機基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 δ は1〜100の整数であり、mは1〜2の整数である。)で表わされるリン酸エステル。

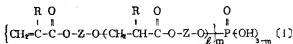
2. Zが炭素数2〜3の二価の有機基である特許請求の範囲第1項記載のリン酸エステル。

3. Rが水素原子である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のリン酸エステル。

4. 一般式〔II〕



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2〜20の二価の有機基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 δ は1〜100の整数である。)で表わされるヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートオリゴマーを五酸化リンでエステル化する事を特徴とする一般式〔I〕



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2〜20の二価の有機基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 δ は1〜100の整数であり、mは1〜2の整数である。)で表わされるリン酸エステル

の製法。

5. Zが炭素数2～3の二価の有機基である特許請求の範囲第4項記載のリン酸エステルの製法。
6. Rが水素原子である特許請求の範囲第4項又は第5項記載のリン酸エステルの製法。

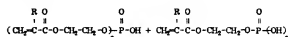
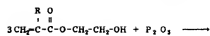
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なリン酸エステルおよびその製法に関するものである。

(従来の技術)

ヒドロキシル基を有する化合物と五酸化リン(無水リン酸)との反応で有機リン酸エステルを製造する反応は公知である。例えばヒドロキシル基を有する化合物であるヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレート(以下、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと略記する。)と五酸化リンとの反応では、次式のようなリン酸エステルの混合物になるとされている。



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基である。)

これまでヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアリル(メタ)アクリレートのリン酸エステルについては製造法ならび各種用途についての検討がなされている。

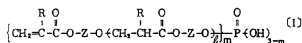
しかしながら、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマーのリン酸エステルについては未だ知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、種々の用途に利用され得る、新規な構造を有するリン酸エステルおよびその製法を提供することを目的とするものである。

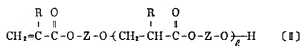
(問題点を解決するための手段および作用)

本発明は、一般式(Ⅰ)



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2～20の二価の有機基であり、それぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 $\frac{1}{2}m$ は1～100の整数であり、mは1～2の整数である。)で表わされるリン酸エステルに関するものである。

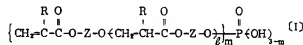
更に、本発明は、一般式(Ⅱ)



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2～20の二価の有機基であり、それぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 $\frac{1}{2}m$ は1～100の整数である。)

で表わされるヒドロキシル基含有(メタ)アクリ

レートオリゴマーを五酸化リンでエステル化する事を特徴とする一般式(Ⅰ)



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基でありそれぞれ同一であつても又異なつていてもよく、Zは炭素数2～20の二価の有機基であり、それぞれ同一であつても又異なつていてもよく、 $\frac{1}{2}m$ は1～100の整数であり、mは1～2の整数である。)で表わされるリン酸エステルの製法に関するものである。

本発明に用いる一般式(Ⅱ)で表わされるヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマーは、一般式(Ⅲ)



(ただし式中、Rは水素原子またはメチル基、Zは炭素数2～20の二価の有機基である。)

で表わされるヒドロキシル基含有(メタ)アクリ

レートを加重合させてオリゴマー化することにより得られるものである。

これらヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマーの具体的製造法としては、例えば特開昭61-134350号に記載されているように、前記一般式(III)で表わされるヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートをヘテロポリ酸のような触媒の存在下に付加重合する方法が挙げられる。このようなヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマーの中でも、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、特にヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびヒドロキシプロピルメタアクリレートをを用いて導かれたオリゴマーが好ましい。

五酸化リンは、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート3モルに対して0.9モル～1.1モルの範囲の量で使用するのが好ましい。

エステル化反応は、例えばヒドロキシル基含有

(メタ)アクリレートオリゴマー中に五酸化リンを少量ずつ添加することにより行うことができる。反応温度は0℃～120℃、特に30～80℃の範囲で行うことが好ましい。また、このエステル化反応は発熱反応であるため、反応器の除熱量にみあつた量の五酸化リンを添加しながら反応を進めることにより、反応温度をコントロールするのが好ましい。しかしながら、反応は必ずしも一定温度で行う必要はない。

また、原料ならびに反応生成物のビニル基の重合を避けるために、重合防止剤の存在下に反応を行うのが好ましい。

重合防止剤の例としては、ヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、p-ベンゾキノ、メチルヒドロキノ、t-ブチルヒドロキノ、ジ-t-ブチルヒドロキノ、t-ブチルカテコール、フェノチアジンなどを挙げることができる。その使用量は通常、原料に対して0.005～1重量%である。さらに、反応は閉鎖気ガスを吹き込みながら行うことができ、これらのガ

スとして窒素、空気あるいは窒素ガスで希釈した空気等が使用できる。

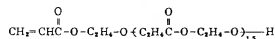
〔発明の効果〕

本発明の新規な構造を有するリン酸エステルは、塗料、インキ、接着剤等に添加してそれらの密着性を改良したり、あるいは重合してホモポリマーやコポリマーの形で各種用途に使用できる。リン酸エステルの重合方法としては、過酸化物による方法、紫外線や電子線のような放射線による方法が採用できる。

〔実施例〕

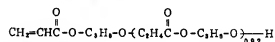
次に本発明を実施例により説明する。例中の部は重量部である。なお本発明で使用したヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマー(1)～(3)を下記に示した。

ヒドロキシル基含有アクリレートオリゴマー(1)



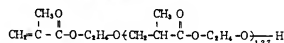
平均分子量 290

ヒドロキシル基含有アクリレートオリゴマー(2)



平均分子量 250

ヒドロキシル基含有メタアクリレートオリゴマー(3)



平均分子量 295

実施例1

温度計および攪拌機を備えた反応容器に、ヒドロキシル基含有アクリレートオリゴマー(1)34.8部および重合防止剤としてヒドロキノモノメチルエーテル0.2部を仕込んだ後、反応液の温度を45～55℃に保持しながら、五酸化リン56.8部を徐々に添加した。添加終了後、更に反応液を50℃に2時間保持することにより、淡黄色液体の反応生成物40.4部を得た。得られた反応生成物(以下、リン酸エステル(1)という。)の物性を

下記に示す。

粘 度	2319 cps (25℃、E型粘度計)
酸 価	167.6 mgKOH/g
屈 折 率	1.4712 (25℃)
元素分析値	C : 44.38%
	H : 5.91%
	P : 6.15%

なお、反応生成物の赤外吸収スペクトルを第1図に示す。

実施例2

実施例1と同様の反応容器に、ヒドロキシル基含有アクリレートオリゴマー(2)300部および重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.2部を仕込んだ後、実施例1と同様に五酸化リン5.68部を添加した。添加終了後、更に反応液を50℃に2時間保持することにより、淡黄色液体の反応生成物356部を得た。得られた反応生成物(以下、リン酸エステル(2)という。)の物性を下記に示す。

粘 度	8986 cP (25℃、E型粘度計)
元素分析値	C : 47.67%
	H : 6.69%
	P : 6.11%

応用例1

実施例1で得られたリン酸エステル(1)5部に対して、イソホロンジソシアネート2モルとトリエチレンジグリコール1モルとヒドロキシエチルアクリレート2モルとから合成したウレタンアクリレート70部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート22部およびベンジルメチルケタール(チバガイギー社製、イルガキュア-651)3部を加え、紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を銅板パネル上に15μmの厚さに塗布し、80W/cmの高圧水銀灯を用い10cmの高さの距離からコンベア速度6m/分で該パネルを移動させながら照射したところ、1回の照射でタックフリーの硬化塗膜が得られた。得られた硬化塗膜の密着性は100/100であつた。

なお、密着性は、塗膜上にカッターナイフを用いて1mm間隔で10mm/10mmの範囲にゴバン目

酸 価	174.9 mgKOH/g
屈 折 率	1.4656 (25℃)
元素分析値	C : 46.49%
	H : 6.53%
	P : 6.88%

なお、反応生成物の赤外吸収スペクトルを第2図に示す。

実施例3

実施例1と同様の反応容器に、ヒドロキシル基含有メタクリレートオリゴマー(3)354部および重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.2部を仕込んだ後、実施例1と同様に五酸化リン5.68部を添加した。添加終了後、更に反応液を60℃に2時間保持することにより、淡褐色液体の反応生成物410部を得た。得られた反応生成物の物性を下記に示す。

粘 度	2908 cps (25℃、E型粘度計)
酸 価	158.4 mgKOH/g
屈 折 率	1.4632 (25℃)

100個を切り、セロハンテープを圧着したのち勢いよく剥離して、ゴバン目の剥離状態を観察し、100-(剥離したゴバン目数)/100で表示した。

比較応用例1

応用例1の紫外線硬化型樹脂組成物のうち、リン酸エステルを除いた組成物を比較用紫外線硬化型樹脂組成物として調製した。得られた比較用樹脂組成物を用いて応用例1と同様の方法で塗布膜の硬化性をしらべたところ、タックフリーの硬化塗膜を得るのに2回の照射を要した。得られた硬化塗膜の密着性は36/100であつた。

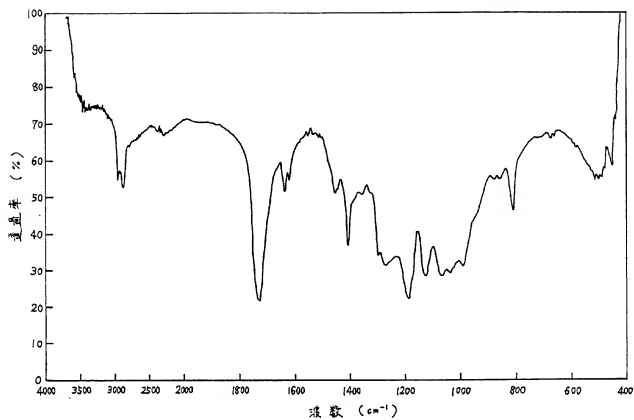
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得たリン酸エステル(1)の赤外吸収スペクトルであり、第2図は実施例2で得たリン酸エステル(2)の赤外吸収スペクトルである。

発明者 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 剛 男

第 1 図



第 2 図

